

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

63/68 ©Derwent

AN - 1997-295135 [27]

XA - C1997-095494

TI - Compositions for polyurethane foamed resins for soil - comprises inorganic mixture of silicate aqueous solution and/or silica solution, coupling agent, amine catalyst and foaming agent and organic mixture including mono:alcohol, etc.

DC - A25 A93

PA - (NIPO ) NIPPON POLYURETHANE KOGYO KK

NP - 2

NC - 1

PN - JP09111114 A 19970428 DW1997-27 C08L-075/08 12p \*

AP: 1996JP-0056859 19960220

JP3125286 B2 20010115 DW2001-06 C08G-018/10 12p

FD: Previous Publ. JP9111114

AP: 1996JP-0056859 19960220

PR - 1995JP-0226976 19950814

AB - JP09111114 A

A composition for polyurethane foamed resins for soil stabilisation comprises: (A) an inorganic mixture consisting of silicate aqueous solution and/or aqueous silica solution, a coupling agent, an amine catalyst and a foaming agent; and (B) an organic mixture consisting of a **NCO group-terminated prepolymer obtained by reacting an organic polyisocyanate, an active hydrogen group-containing compound with a functional group number of 2-8 and a monoalcohol and a viscosity adjuster.**

Also claimed is a soil stabilisation method.

Preferably, the inorganic mixture and/or the organic mixture optionally contains a surfactant(s). The NCO group-terminated prepolymer is typically one obtained by reacting a **polyphenylene, polymethylene, polyisocyanate** and/or a diphenylene methane diisocyanate, a polyether glycol with a molecule weight of 500-5000 containing 60-95 wt.% of ethylene oxide units and a 4-50C monoalcohol.

USE - The compositions for polyurethane foamed resins for soil stabilisation are useful for mountain tunnels, large cross-section tunnel excavation works and great depth subway civil engineering works.

ADVANTAGE - The compositions for polyurethane foamed resins for soil stabilisation generate not-so-large amount of internal exothermal energy, can give uniform stable foamed solid products with improved physical properties, have a proper reaction rates, good permeability into soil and filling properties and thus can stabilise a large area of soil surely with high strength. (Dwg.0/0)

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-111114

(43) 公開日 平成9年(1997)4月28日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 75/08	N F Y		C 0 8 L 75/08	N F Y
C 0 9 K 17/30			C 0 9 K 17/30	P
17/46			17/46	P
17/48			17/48	P
// C 0 8 G 18/10	N F T		C 0 8 G 18/10	N F T
審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 12 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-56859

(22) 出願日 平成8年(1996)2月20日

(31) 優先権主張番号 特願平7-226976

(32) 優先日 平7(1995)8月14日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000230135

日本ポリウレタン工業株式会社  
東京都港区虎ノ門1丁目2番8号

(72) 発明者 田中 一幸

東京都足立区千住元町20-11

(72) 発明者 谷 憲介

神奈川県横浜市泉区中田町1609-25

(54) 【発明の名称】 土壌安定化ポリウレタン系発泡樹脂用組成物、及び該組成物を用いた土壌安定化方法

## (57) 【要約】

【課題】 公知の無機-有機複合系における、固結の際の大きな内部発熱、生成発泡固結体の不均質性、不安定性、及び物性を改善すると共に、反応速度が適当で土壌への浸透性や充填性にも優れ、土壌を安定化しうるポリウレタン系発泡樹脂用組成物、及び該組成物を用いた土壌安定化方法を提供する。

【解決手段】 無機系混合物として、ケイ酸塩水溶液及び/又は水性シリカゾル、カップリング剤、アミン系触媒、発泡材及び場合により界面活性剤からなり、有機系混合物として、有機ポリイソシアネートと官能基数2～8の活性水素基含有化合物、モノアルコールからなるN C O基末端プレポリマー及び粘度調整剤からなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ケイ酸塩水溶液及び／又は水性シリカゾル、カップリング剤、アミン系触媒及び発泡剤からなる無機系混合物と、(B) 有機ポリイソシアネートと官能基数2～8の活性水素基含有化合物、モノアルコールを併用して反応させて得られるNCO基末端プレポリマー及び粘度調整剤からなる有機系混合物、とから成る土壤安定化ポリウレタン系発泡樹脂用組成物。

【請求項2】 (A) ケイ酸塩水溶液及び／又は水性シリカゾル、カップリング剤、アミン系触媒、発泡剤及び界面活性剤からなる無機系混合物と、(B) 有機ポリイソシアネートと官能基数2～8の活性水素基含有化合物、モノアルコールを併用して反応させて得られるNCO基末端プレポリマー及び粘度調整剤からなる有機系混合物、とから成る土壤安定化ポリウレタン系発泡樹脂用組成物。

【請求項3】 (A) ケイ酸塩水溶液及び／又は水性シリカゾル、カップリング剤、アミン系触媒及び発泡剤からなる無機系混合物と、(B) 有機ポリイソシアネートと官能基数2～8の活性水素基含有化合物、モノアルコールを併用して反応させて得られるNCO基末端プレポリマー、粘度調整剤及び界面活性剤からなる

【請求項4】 (A) ケイ酸塩水溶液及び／又は水性シリカゾル、カップリング剤、アミン系触媒、発泡剤及び界面活性剤からなる無機系混合物と、(B) 有機ポリイソシアネートと官能基数2～8の活性水素基含有化合物、モノアルコールを併用して反応させて得られるNCO基末端プレポリマー、粘度調整剤及び界面活性剤からなる有機系混合物、とから成る土壤安定化ポリウレタン系発泡樹脂用組成物。

【請求項5】 前記イソシアネート基末端プレポリマーが、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート及び／又はジフェニルメタンジイソシアネートと、エチレンオキシドユニットを60～95重量％含有する分子量500～5000のポリエーテルグリコールと炭素数4～50のモノアルコールとを併用し、反応させて得られるイソシアネート基末端プレポリマーである、請求項1～4に記載の土壤安定化ポリウレタン系発泡樹脂用組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか一項に記載の土壤安定化ポリウレタン系発泡樹脂用組成物を土壤に注入して固結させることを特徴とする土壤安定化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ケイ酸塩水溶液及び／又は水性シリカゾルとNCO基末端プレポリマーとを主成分とする土壤安定化ポリウレタン系発泡樹脂用組成物、及び該組成物を用いた土壤安定化方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ケイ酸アルカリ金属塩の水溶液か

ら、酸又は潜在的酸の作用によって、無機質のシリカゲルプラスチックを製造出来ることが知られている。水ガラスからは軽量フォームプラスチックも製造される。これらの製品は加熱時に高い寸法安定性を有し、完全に不燃性であるが、砕け易く、強度は小さく、且つ完全に固化するまでは耐水性に乏しい。一方、有機ポリイソシアネートと活性水素基含有化合物からポリウレタン樹脂やポリ尿素樹脂が製造できることは公知である。これらは、発泡性土壤安定化樹脂として広く使用されており、硬化速度、樹脂密度、物理的特性等を広く変化させることが可能である。例えば、特開平7-97566号公報には、止水用薬剤としてジイソシアネートとポリエーテルグリコールとを反応させて得られるNCO基含有プレポリマーを、硬化促進剤を含有する金属塩水溶液と混合して用る発明が開示されている。しかし、無機プラスチックに比較すると極めてコスト高になり、外気温による原材料の粘度変化が大きく、作業性が劣っている。そこで、これらの無機質のプラスチックと有機質の樹脂の欠点を互いに改善する技術が種々提案されている。例えば、特公昭62-21039号公報には、親水性ポリオキシアルキレンポリオールと有機ポリイソシアネートを反応させた末端NCO基含有ウレタンプレポリマーを含有する主剤と、ケイ酸ソーダ又はポルトランドセメント類の希薄水溶液を含有する硬化剤を使用する地盤安定処理工法が開示されている。また、特開平4-283290号公報には、ケイ酸ソーダ水溶液とポリイソシアネート及び反応性希釈剤等とから成る土質等の安定化用注入薬液組成物、並びにこれを使用した地盤の安定強化止水工法が記載されている。これに類似した発明として、特公平7-72271号公報には、特開平4-283290号公報の発明において、ポリイソシアネート及び反応性希釈剤のかわりに、有機ポリイソシアネートとポリオキシアルキレンモノ又はポリオールを反応させたNCO基含有親水性ウレタンプレポリマーを使用した技術が開示されている。更に、特開平5-78667号公報には、ケイ酸アルカリ金属塩の水溶液とイイソシアネートプレポリマーを主成分とする岩盤固結用薬液が開示されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これら従来公知の無機-有機複合系においては、固結の際に大きな内部発熱が生じ、生成する(発熱)固結体は不均質、不安定であり、その物性も不十分である。本発明者等は、このような公知技術の問題点を改善するため、土壤安定化ポリウレタン系発泡樹脂を得るに際し、無機系水性液とNCO基末端プレポリマーからなる有機系との複合系において、土壤安定化樹脂として要求される特性について鋭意研究検討した結果、無機-有機複合系にカップリング剤とアミン系触媒と粘度調整剤と場合より界面活性剤を併用することにより、前記従来技術の欠点を

改善できるだけでなく、反応速度が適当で土壌への浸透性や充填性にも優れ、土壌を安定化しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、

(A) ケイ酸塩水溶液及び／又は水性シリカゾル、カップリング剤、アミン系触媒及び発泡剤からなる無機系混合物と、(B) 有機ポリイソシアネートと官能基数2～8の活性水素基含有化合物、モノアルコールを併用して反応させて得られるNC〇基末端プレポリマー及び粘度調整剤からなる有機系混合物、とから成る土壌安定化ポリウレタン系発泡樹脂用組成物である。

【0005】本発明は、(A) ケイ酸塩水溶液及び／又は水性シリカゾル、カップリング剤、アミン系触媒、発泡剤及び界面活性剤からなる無機系混合物と、(B) 有機ポリイソシアネートと官能基数2～8の活性水素基含有化合物、モノアルコールを併用して反応させて得られるNC〇基末端プレポリマー及び粘度調整剤からなる有機系混合物、とから成る土壌安定化ポリウレタン系発泡樹脂用組成物である。

【0006】本発明は、(A) ケイ酸塩水溶液及び／又は水性シリカゾル、カップリング剤、アミン系触媒及び発泡剤からなる無機系混合物と、(B) 有機ポリイソシアネートと官能基数2～8の活性水素基含有化合物、モノアルコールを併用して反応させて得られるNC〇基末端プレポリマー、粘度調整剤及び界面活性剤からなる有機系混合物、とから成る土壌安定化ポリウレタン系発泡樹脂用組成物である。

【0007】本発明は、(A) ケイ酸塩水溶液及び／又は水性シリカゾル、カップリング剤、アミン系触媒、発泡剤及び界面活性剤からなる無機系混合物と、(B) 有機ポリイソシアネートと官能基数2～8の活性水素基含有化合物、モノアルコールを併用して反応させて得られるNC〇基末端プレポリマー、粘度調整剤及び界面活性剤からなる有機系混合物、とから成る土壌安定化ポリウレタン系発泡樹脂用組成物である。

【0008】本発明は、NC〇基末端プレポリマーが、ジフェニルメタンジイソシアネート及び／又はポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネートと、エチレンオキシドユニットを60～95重量%含有する分子量500～5000のポリエーテルグリコールと炭素数4～50のモノアルコールとを併用し、反応させて得られるNC〇基末端プレポリマーである土壌安定化ポリウレタン系発泡樹脂用組成物である。

【0009】また本発明は、前記の土壌安定化ポリウレタン系発泡樹脂用組成物を土壌に注入して固結させることを特徴とする土壌安定化方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明に使用される(A) ケイ酸塩水溶液について、例えばケイ酸塩水溶液は一般に水ガ

ラスと呼ばれているもので、二酸化ケイ素を20～40重量%、酸化ナトリウムを5～20重量%含有する水溶液が好ましい。本発明に最も適したものは二酸化ケイ素を28～32重量%、酸化ナトリウムを11～13重量%含有する水ガラスである。水性シリカゾルとしては、固形分としてシリカを15～20重量%含有し水を分散媒とする透明性の膠質液である。本発明においては、水性シリカゾル単独あるいはこれとケイ酸塩水溶液の併用より、ケイ酸塩水溶液とくにケイ酸ソーダ水溶液を単独で使用するほうが生成発泡樹脂の物性上好ましい。

【0011】本発明に使用されるカップリング剤としては、チタネート系カップリング剤、シラン系カップリング剤等が挙げられ、これにより(A) 無機系混合物と(B) 有機系混合物との相溶性を向上させて、土壌への浸透性や充填性に優れた均質な発泡性樹脂を形成しうる。このうちシラン系カップリング剤が特に好ましい。これらは単独又は2種以上の混合物として使用することができる。カップリング剤の使用量は、NC〇基末端プレポリマー100重量部に対して0.05～10重量部が好ましく、更に好適には0.1～5.0重量部である。

【0012】チタネート系カップリング剤としては、例えばテトラ-*n*-ブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、ビス〔2-〔(2-アミノエチル)アミノ〕エタノレート〕〔2-〔(2-アミノエチル)アミノ〕エタノレート-0〕〔2-プロパノレート〕チタニウム、トリス(イソオクタデカノエート-0)(2-プロパノレート)チタニウム、ビス(ジトリデシルホスファイト-0)テトラキス(2-プロパノレート)ジハイドロゼンチタネート、ビス(ジオクチルホスファイト-0)テトラキス(2-プロパノレート)ジハイドロゼンチタネート、トリス(ジオクチルホスファイト-0)(2-プロパノレート)チタニウム、ビス(ジオクチルホスファイト-0)〔1, 2-エタンジオレート(2)-0, 0'〕チタニウム、トリス(ドデシルベンゼンスルフォネート-0)(2-プロパノレート)チタニウム、テトラキス〔2, 2-ビス〔(2-プロベニルオキシ)メチル〕-1-ブタノレートチタネート等が挙げられる。具体的には例えば、味の素製のアレンアクトKR TTS、KR 46B、KR 55、KR 41B、KR 38S、KR 138S、KR 238S、338X、KR 12、KR 44、KR 9SA、KR 34S等が挙げられる。

【0013】シラン系カップリング剤としては、例えばγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのビニルシラン化合物やβ-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのエポキシシラン化合物やγ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノ

プロピルメチルジメキシシランなどのアミノシラン化合物やメルカプトプロピルトリメトキシシランなどのメルカプトシラン化合物等が挙げられる。具体的には例えば、日本ユニカー製のA-174、A-187等が好ましい。

【0014】アミン系触媒としては、好適には、長鎖のアミン類、イミダゾール類を例示することができる。長鎖のアミン類としては、例えば、n-ブチルアミン、n-オクチルアミン、n-ドデシルアミン、n-ヘキサメチルアミン等の一級アミンや、N、N-ジメチル-n-ドデシルアミン、N、N-ジメチル-n-テトラデシルアミン、N、N-ジメチル-n-ヘキサデシルアミン、N、N-ジメチル-n-オクタデシルアミン等の三級アミンが挙げられる。また、イミダゾール類としては例えば、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-イソブチル-2-メチルイミダゾール等が挙げられる。これらは単独又は2種以上の混合物として使用することができる。これらのアミン系触媒の使用量は、ケイ酸塩水溶液及び／又は水性シリカゾル100重量部に対して0.1~10重量部が好ましい。

【0015】発泡剤としては、水のほかに、アセトン、イソヘプタン、ヘキサン、メチレンクロライド、尿素、ホウ砂、ホウ酸、ニトロエタン等が挙げられる。環境保護の目的からは、水が最も好ましい。この使用量は、ケイ酸塩水溶液及び／又は水性シリカゾル100重量部に対して0.1~10重量部が好ましい。

【0016】界面活性剤は、(A)無機系混合物と(B)有機系混合物との混合操作において、分散や発泡のための整泡剤等としての性能も有している。このような界面活性剤は、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、等のアルキレンオキシドの必要な数を含有するポリグリコールエーテルと、少なくとも1個の反応性水素原子を含有する有機化合物とを縮合することによって得られる。この少なくとも1個の反応性水素原子を含有する有機化合物としては、アルコール、フェノール、チオール、第一又は第二アミン、カルボン酸又はスルホン酸、それらのアミドや、1個以上のアルキル置換基を有するフェノール系化合物のポリアルキレンオキシド誘導体を挙げることができる。好ましい界面活性剤としては、プルロニック型界面活性剤を挙げることができる。これは一般には、ブチレンオキシド、アミレンオキシド、フェニルエチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、プロピレンオキシド、又はそれらの混合物のような、1,2-アルキレンオキシドまたは置換アルキレンオキシドをアルカリ触媒の存在下で重合させて、水に不溶性のポリアルキレングリコールを製造し、次いで同条件下でエチレンオキシド等の必要なモル数と縮合して得られる。更に、トリプロピレ

ン、テトラプロピレン、ペンタプロピレン、ジトリブチレン、トリイソブチレン、テトラブチレン、プロピレンイソブチレン及びトリブテン等のようなポリオレフィンと一酸化炭素及び水素との触媒反応によって生成するアルデヒドを還元して得られるアルコールに、必要なモル数のエチレンオキシドを反応させて得られる非イオン性界面活性剤等を挙げることができる。また、シリコン系界面活性剤を挙げることができ、これには、活性水素基を含有するものと含有しないものがある。好ましいのは活性水素基を含有しないものである。例えば、各種のシロキサンポリアルキレンオキシドブロック共重合体が挙げられる。具体的には、ユニオンカーバイド製のL-5340、ター・ゴールドシュミット製のB-1451、B-8407等を挙げることができる。このような界面活性剤は、(A)無機系混合物及び／又は(B)有機系混合物に添加することができる。界面活性剤の使用量は、NCO基末端プレポリマー100重量部に対して0.05~5重量部が好ましい。

【0017】本発明においては、無機系混合物(A)中に更に分散剤、増粘剤、老化防止剤、耐熱性付与剤、坑酸化剤等を添加することができる。

【0018】本発明におけるNCO基末端プレポリマーを製造するための有機ポリイソシアネートとしては、例えばp-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、1,4-ナフチレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、2,2'-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、TDI、ジフェニルメタンジイソシアネート(以下、MDIと略す)、ポリフェニルメタンポリイソシアネート(以下、ポリメリックMDIと略す)等の芳香族ポリイソシアネート類や、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類や、水素添加TDI、水素添加MDI、イソホロンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート類等が挙げられる。更に有機ポリイソシアネートとして、これらのNCO基の一部をビウレット、アロファネート、カルボジイミド、オキサゾリドン、アミド、イミド等に変性したものも使用することができる。これらは、単独又は2種以上の混合物として使用することができる。これらのうち、好ましい有機ポリイソシアネートは、MDI、ポリメリックMDI、これらの異性体、これらの粗製混合物等のMDI系ポリイソシアネートであり、更に好ましくは、MDI及び／又はポリメリックMDIで、ポリメリックMDIはMDIを30~55重量%及びベンゼン環を3個以上有する

MDI系多核縮合体を70～45重量%含む混合物である。

【0019】本発明のNCO基末端プレポリマーを得るための官能基数2～8の活性水素基含有化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、シュクローズ、グルコース、フラクトースソルビトール等の単独又は2種以上の混合物、及びエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トルエンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、キシリレンジアミン等の単独又は2種以上の混合物、あるいは、これらを開始剤としてエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、アミレンオキシド、グリシジルエーテル、メチルグリシジルエーテル、ト-ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル等のモノマーの一種又は2種以上を公知の方法により付加重合することによって得られたものが挙げられる。これらは単独又は2種以上の混合物として使用することができる。これらの分子量は、250～5000であることが好ましい。このうち、好ましい活性水素基含有化合物は、エチレンオキシドユニットを60～95重量%含有する分子量500～5000のポリエーテルグリコールである。活性水素基含有化合物は、有機ポリイソシアネート100重量部に対して1～20重量部使用するのが好ましく、特に2～18重量部使用するのが好ましい。

【0020】本発明のNCO基末端プレポリマーを得るためのモノアルコールとしては、炭素数4～50のモノアルコールである。このモノアルコールには、直鎖状モノアルコールと分岐状モノアルコールとがある。この炭素数4～50の直鎖状モノアルコールとしては、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ペンタデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オクタデシルアルコール（ステアリルアルコール）、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール、等が挙げらる。好ましい直鎖状モノアルコールは、炭素数5～40である。

【0021】炭素数4～50の分岐状モノアルコールとしては、2-エチルヘキサノール、メチル-1-ノナノール、ジメチル-1-オクタノール、テトラメチル-1-ヘキサノール、3-エチル4,5,6-トリメチルオクタノール、4,5,6,7-テトラメチルノナノール、4,5,8-トリメチルデエノール、4,7,8-トリメチルトリデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、2-ヘキシルドデカノール、2-ヘキサデシルオクタノール等が挙げらる。好ましい分岐状モノアルコールは、炭素数4～35である。このようなモノアルコールの中で特に好ましいのは、分岐状モノアルコールである。このようなモノアルコールの使用量は、官能基数2～8の活性水素基含有化合物100重量部に対して0.5～10重量部使用するのが好ましい。

【0022】本発明におけるNCO基末端プレポリマーのNCO含量は20～30重量%が好ましく、24～29重量%が更に好ましく、25～28重量%が最も好ましい。

【0023】本発明の粘度調整剤としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート等のカーボネート類や脂肪族カルボン酸類等が挙げられるが、特にカーボネート類が好ましい。これらは単独又は2種以上の混合物として使用することができる。このような粘度調整剤は、NCO基末端プレポリマー100重量部に対して1～15重量部使用するのが好ましい。

【0024】本発明において（A）無機系混合物と（B）有機系混合物とは、有機系混合物中のNCO基末端プレポリマーのNCO含量が無機系混合物中の活性水素基に対して当量以下となる割合で使用したが、具体的には、容量比で（A）／（B）＝0.8～1.2の範囲で使用するのが好ましい。

【0025】本発明による土壌安定化ポリウレタン系発泡樹脂は、（A）無機系水性混合物と（B）有機系混合物とを公知の攪拌・混合装置を使用し、強制混合することにより得られる。これら2相関の反応性を調整する目的で、ケイ酸塩水溶液及び／又は水性シリカゾルには、水溶性、微臭且つ無機系混合物中で安定性の良いアミン系触媒を併用する。

【0026】本発明においては、（A）無機系水性混合物と（B）有機系混合物の混和性を向上させ、でき得る限り両層の接触面積を大きくする目的で、有機ポリイソシアネートを活性水素基含有化合物で変性してNCO基末端水分散型プレポリマーとし、且つ、有機相の粘度調整、無機相との混和性の向上、混合後の液安定性の向上等ため、活性水素基含有化合物として好適には両末端封鎖型ポリエーテルグリコールが用いられ、好適には、分岐状モノアルコールが併用される。一般的に非反応型の添加剤は樹脂中に取り込まれた後、僅かづつ樹脂外へしみ出してくるのが通例であるので、土壌安定化という目的の本発明においては好ましくない。しかし、本発明において、活性水素基含有化合物として好適な両末端封鎖型ポリエーテルグリコールと、好適な分岐状モノアルコールの併用で、樹脂外へのしみ出しはほとんど観察されない。本発明で得られる組成物は発泡性であり、且つ無

機及び有機の双方の良好な特性を併せ持っている。

【0027】例えばケイ酸アルカリ金属塩の水溶液を、MDIのような低分子量イソシアネートと反応させると、イソシアネート基が水と反応し、生成した二酸化炭素が物質中で発泡に寄与し、二酸化炭素の一部は周囲のケイ酸塩水性相と反応して界面をゲル化する。この様にして得られた発泡体は、発泡したポリ尿素の非凝集帯を含有するケイ酸発泡体の性質を有しており、砕け易く、強度は小さい。また、量的に大過剰のジイソシアネートを使用した場合は、得られる生成物はポリ尿素発泡体であり、その中に非凝集性のケイ酸塩層が分散することになる。そのため、この生成物はシリカを充填したポリ尿素発泡体の性質を示し、砕け易く、無機質としての耐火性も乏しい。

【0028】本発明の特徴は、2種の相のコロイド状分布と相互浸透にあり、それがキセロゾルの特性である強度な特有の表面相互作用又は界面相互作用を可能にする。このコロイド状の形態は、ケイ酸塩水溶液及び／又は水性シリカゾルと混合される物質が、カップリング剤と末端基がNCO基の水分散型プレポリマーであってはいじめて得ることが出来るのである。このようなNCO基末端プレポリマーとカップリング剤等との併用によって、水性無機相と有機相が均質に分布し、その結果、化学的相互作用が増加し、新しい複合材料が得られる。これらの併用によって、コロイド繊維構造を生成し、その結果、2種の相は凝集相として存在することができ、均質な複合物質が得られることになり、無機質及び有機質各々の利点が充分に発揮されることになる。

【0029】粘度調整剤は、強制混合される2液の混和性を向上させることを目的として、2液の粘度を出来うる限り接近させる様選択使用される。水性無機相には必要に応じてカルボキシメチルセルロースのような水溶性の増粘剤類が添加され、有機相には粘度調整剤が粘度を低下させ浸透性を改善するために添加される。

【0030】本発明の(A)無機系混合物と(B)有機系混合物からなる土壌安定化ポリウレタン系発泡樹脂用組成物は、空隙やクラックの多い軟質ないし不安定な地盤、岩盤、破碎帯層等の土壌に注入し固結させるが、注入固結する方法については特に限定はなく、公知の方法はいずれも採用しうる。例えば、(A)無機系混合物及び(B)有機系混合物の注入量、圧力、配合比等をコントロールする比例配合ポンプを用い、(A)無機系混合物と(B)有機系混合物とを別々のタンクに入れ、岩盤等の所定箇所(例えば、所定間隔で穿設された複数の孔)に、予め固定されたスタチックミキサーや逆止弁等を内装した有孔のロックボルトや注入ロッドを通して、この中に前期タンク内の各成分を加圧注入し、スタチックミキサーを通して、所定量の各成分を均一に混合し、不安定な岩盤や地盤等の所定の土壌に注入浸透、硬化させて固結安定化する方法を挙げることができる。また例

えば、トンネルの天盤部に注入する場合には、注入に先立ち、例えば所定の間隔でレッグオーガー等を用いて削孔し、所定の深さ、削孔角度の注入孔を設け、この注入孔にスタチックミキサー及びロックボルトを挿入し、このロックボルトの口元を、注入薬液の逆流を防ぐために、急結セメントや発泡硬質ポリウレタン樹脂を予め含浸させたウエス等を用いてシールし、前記組成物を前記と同様の方法で注入する。一般に、注入孔1個あたり前記組成物は30~200kg注入される。

【0031】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明により、従来公知の無機-有機複合系の土壌安定化のための薬液において生じ易い欠点、すなわち発泡体としての不均質化、不安定化、砕け易さや、不必要な内部発熱等を容易に解決することが可能になり、更に、粘度や反応速度が適当で土壌への浸透性や充填性に優れかつ難燃性(の無機、有機双方の特性)を有する発泡性樹脂を得ることができる。また、本発明の土壌安定化工法により、山岳トンネル、大断面トンネル掘削工事、大深度地下土木工事等において、土壌を広範囲に確実にしかも高強度に安定化し止水することができる。

【0032】

【実施例】以下、本発明の実施例について詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。特にことわりのない限り、実施例及び比較例中の「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を示す。

【0033】実施例1~18及び比較例1~4

表1~表4に示すケイ酸ソーダの50%水溶液、水、アミン系触媒、及びカップリング剤必要に応じて界面活性剤を15分間高速混合して、(A)無機系混合物を得た。この混合物を5℃又は25℃雰囲気下に24時間放置したが、液分離はみられなかった。一方、表1に示す有機ポリイソシアネートと活性水素基含有化合物、モノアルコールを80℃まで昇温したのち、3時間反応させて、NCO基末端プレポリマーを得た。これに粘度調整剤必要に応じて界面活性剤を加え(B)有機系混合物を調整した。次に(A)無機系混合物と(B)有機系混合物を注入機のマシンタンクにそれぞれ所定量仕込み、送液ポンプ及びスタチックミキサーを通して一定量500mlのビーカーに吐出し固化させて、発泡体を得た。そのときの反応性及び発泡体の物性試験結果を表1~表4に示す。

【0034】〔発泡体の物性試験方法〕

(1)発泡倍率及び発泡体外観

JIS A 9514に準じて行った。

発泡体外観の評価基準

○:良好

×:柔らかく不良

(2)一軸圧縮強度



J S F T 5 1 1 (土壌工学会基準の土の一軸圧縮試験  
方法を準拠) に準じて行った。

A S T M - D - 1 6 9 2 に準じて行った。

【0035】

(3) 燃焼性

【表1】

		実 施 例			
		1	2	3	4
(A) 無機系混合物	珪酸ソーダ2号 水	100 5	100 5	100 5	100 5
	3級アミン触媒 (1) 3級アミン触媒 (2) イミダゾール系触媒	0.5	0.8	1.0	1.0
	カップリング剤 (1) カップリング剤 (2)	4.5	4.5	4.5	4.5
	(A) 粘度 (m. Pa. s/25℃)	130	130	130	130
(B) 有機系混合物	ポリメリックMDI (1) ポリメリックMDI (2) MDI (1)	85	85	85	85
	P P G (1) P P G (2) モノアルコール (1) モノアルコール (2)	5 0.2	5 0.2	5 0.2	5 0.15
	E C P C	10	10	10	10
	(B) 粘度 (m. Pa. s/25℃)	150	150	150	150
反応性	クリームタイム (秒)	31.7	26.2	31.0	40.2
	ライズタイム (秒)	61.4	58.2	51.9	60.2
物 性	発泡倍率 (倍)	8.0	8.0	8.0	8.0
	発泡体外観	○	○	○	○
	一軸圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	45	45	45	45
	燃焼性	自	己	消	化

【0036】

【表2】

		実 施 例			
		5	6	7	8
(A) 無機系混合物	珪酸ソーダ2号 水	100 5	100 5	100 5	100 5
	3級アミン触媒 (1) 3級アミン触媒 (2) イミダゾール系触媒	3.0	1.0	3.0	3.0
	カップリング剤 (1) カップリング剤 (2)	4.5	4.5	4.5	4.5
(A)	粘度 (m. Pa. s/25℃)	130	130	130	130
(B) 有機系混合物	ポリメリックMDI (1) ポリメリックMDI (2) MDI (1)	85	85	85	85
	PPG (1) PPG (2) モノアルコール (1) モノアルコール (2)	5 0.1	5 0.1	5 0.1	5 0.1
	E C P C	10	10	10	10
	(B) 粘度 (m. Pa. s/25℃)	150	150	150	150
反応性	クリームタイム (秒)	35.1	37.	39.2	40.0
	ライズタイム (秒)	55.0	2.	56.8	65.0
物 性	発泡倍率 (倍)	8.0	8.0	8.0	8.0
	発泡体外観	○	○	○	○
	一軸圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	45	45	45	45
	燃焼性	自	己	消	化

【0037】

【表3】

		実 施 例				
		9	10	11	12	13
(A) 無機系混合物	珪酸ソーダ2号 水	100 5	100 5	100 5	100 5	100 5
	3級アミン触媒 (1) 3級アミン触媒 (2) イミダゾール系触媒	0.5	0.8	1.0	1.0	3.0
	カップリング剤 (1) カップリング剤 (2)	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
(A)	粘度 (m. Pa. s/25℃)	130	130	130	130	130
(B) 有機系混合物	ポリメリックMDI (1)	45	45	45	40	45
	ポリメリックMDI (2)					45
	MDI (1)	40	40	40	45	40
	PPG (1) PPG (2)	5	5	5	5	5
	モノアルコール (1) モノアルコール (2)	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
	E C P C	10	10	10	10	10
(B)	粘度 (m. Pa. s/25℃)	150	150	150	150	150
反応性	クリームタイム (秒)	31.7	26.2	31.0	40.2	35.1
	ライズタイム (秒)	61.4	58.2	51.9	60.2	55.0
物 性	発泡倍率 (倍)	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	発泡体外観	○	○	○	○	○
	一軸圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	45	45	45	45	45
	燃焼性	自己消化性				

【0038】

【表4】

		実 施 例				
		14	15	16	17	18
(A) 無機系混合物	珪酸ソーダ2号 水	100 5	100 5	100 5	100 5	100 5
	3級アミン触媒 (1) 3級アミン触媒 (2) イミダゾール系触媒	3.0	3.0	3.0	1.0	3.0
	カップリング剤 (1) カップリング剤 (2) 界面活性剤	4.5 2.0	4.5 2.0	4.5	4.5	4.5 2.0
(A) 粘度 (m. Pa. s/25℃)		130	130	130	130	130
(B) 有機系混合物	ポリメリックMDI (1) ポリメリックMDI (2) MDI (1)	85	85	85	85	45 40
	PPG (1) PPG (2) モノアルコール (1) モノアルコール (2)	5 0.1	5 0.1	5 0.1	5 0.2	5 0.1
	E C P C 界面活性剤	10	10	10 2.0	10 2.0	10 2.0
(B) 粘度 (m. Pa. s/25℃)		150	150	150	150	150
反応性	クリームタイム (秒)	39.0	39.5	40.0	31.0	40.0
	ライズタイム (秒)	57.0	59.5	65.0	51.9	65.0
物 性	発泡倍率 (倍)	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	発泡体外観	○	○	○	○	○
	一軸圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	45	45	45	45	45
	燃焼性	自己消化性				

【0039】

【表5】

		比較例			
		1	2	3	4
(A) 無機系混合物	珪酸ソーダ2号水	100 5	100 5	100 5	100 5
	3級アミン触媒 (1) 3級アミン触媒 (2) イミダゾール系触媒	0.5	0.8	1:0	1.0
	カップリング剤 (1) カップリング剤 (2)			0.5	0.5
(A)	粘度 (m. Pa. s/25℃)	130	130	130	130
(B) 有機系混合物	ポリメリックMDI (1) ポリメリックMDI (2)	85	85	85	85
	PPG (1) PPG (2) モノアルコール (1) モノアルコール (2)	5 0.2	5 0.2		5 0.2
	EC PC				
	粘度 (m. Pa. s/25℃)	150	150	150	150
反応性	クリームタイム (秒) ライズタイム (秒)	21.7 40.0	19.9 48.2	21.0 50.9	20.2 35.2
	発泡倍率 (倍) 発泡体外観 一軸圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> ) 燃焼性	2.0 × 40 自	2.0 × 40 己	2.0 × 40 消	2.0 × 40 化
		性			

【0040】本発明の(B)有機系混合物の粘度が低いので、作業性が良く、また、土壌への浸透性や充填性が良好であり、土壌の固結安定化範囲が広い。また本発明の組成物によって得られた発泡体はいずれも均質で一軸圧縮強度が高く、更に、発泡倍率が大きく適当であるので土壌の止水効果も優れている。

【0041】〔使用した原料の説明〕

珪酸ソーダ2号：東曹産業製

3級アミン触媒(1)：N，N-ジメチル-*n*-ドデシルアミン

3級アミン触媒(2)：N，N-ジメチル-*n*-テトラデシルアミン

イミダゾール系触媒：2-メチルイミダゾール

カップリング剤：日本ユニカー製、A-174

カップリング剤：日本ユニカー製、A-187

界面活性剤：テール・ゴールドシュミット製、B 8451

ポリメリックMDI(1)：日本ポリウレタン工業製、ミリオネートMR200

ポリメリックMDI(2)：日本ポリウレタン工業製、コロネート1104

MDI(1)：4，4'-MDI 72%、2，4'-

MDI 25.6%、2，2'-MDI 2.4%の混合物

PPG(1)：官能基数2、分子量3500、EO含量80%

PPG(2)：官能基数2、分子量2000、EO含量95%

PPG(3)：官能基数2、分子量400、EO含量80%

モノアルコール(1)：オクチルアルコール

モノアルコール(2)：ジメチル-1-オクタノール

EC：エチレンカーボネート

PC：プロピレンカーボネート

【0042】実施例19

破碎帯を有するトンネル天盤部に、42mmφビットのレッグオーガーにより2m間隔で削孔角度25～35°（トンネル掘削方向に対しての角度）で5個削孔し、この孔に炭素鋼製の注入ボルト（外径27.2mm、内径15mm、長さ3m、静止ミキサー及び逆止弁内蔵）を挿入し、口元部分30cmに2液硬質発泡ポリウレタン樹脂を含浸させたメリヤス製ウエスを鉄棒で押し込みシールした。次いで、この固定した各注入口に、実施例1で調整した(A)無機系混合物の水溶液と(B)有機系

混合物を表1に示す比率で、注入圧20～50kg/cm<sup>2</sup>で1孔あたり80～120kg注入した。注入してから50分後に、掘進によりトンネル地盤の状態を調査したところ、半径5mの半球状で、固結安定化しており、この範囲からは漏水は全く認められなかった。注入固結部分をサンプラーで5cmφ×10cmの円柱形状にサンプリングし、一軸圧縮強度を測定したところ、180kg/cm<sup>2</sup>であつた。なお、未改良部は破碎帯のためサンプリングが不可能であつた。

【0043】比較例5

破碎帯を有するトンネル天盤部に42mmφビットのレッグオーガーにより2m間隔で削孔角度25～35°（トンネル掘削方向に対しての角度）で5個削孔し、この孔に炭素鋼製の注入ボルト（外径27.2mm、内径

15mm、長さ3m、静止ミキサー及び逆止弁内蔵）を挿入し、口元部分30cmに2液硬質発泡ポリウレタン樹脂を含浸させたメリヤス製ウエスを鉄棒で押し込みシールした。次いで、この固定した各注入口に、比較例1で調整した（A）無機系混合物の水溶液と（B）有機系混合物を表5に示す比率で、注入圧20～50kg/cm<sup>2</sup>で1孔あたり80～120kg注入した。注入してから50分後に、掘進によりトンネル地盤の状態を調査したところ、半径1.5mの半球状で、固結安定化していたが、僅かに漏水が認められた。注入固結部分をサンプラーで5cmφ×10cmの円柱形状にサンプリングし、一軸圧縮強度を測定したところ、100kg/cm<sup>2</sup>であつた。

---

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 9 K 103:00